



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>7</sup> : B01D 53/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/07695 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/02320 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juli 1999 (28.07.99)  (30) Prioritätsdaten: 198 34 980.7 3. August 1998 (03.08.98) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, D-80333 München (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUSCH, Klaus [DE/DE]; Angerreuth 13, D-96129 Strullendorf (DE). HOFMANN, Lothar [DE/DE]; Klosterstrasse 48, D-96264 Altenkunstadt (DE).  (74) Gemeinsamer Vertreter: SIEMENS AKTIENGE- SELLSCHAFT; Postfach 22 16 34, D-80506 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>

(54) Title: METHOD FOR CONVERTING UREA INTO AMMONIA

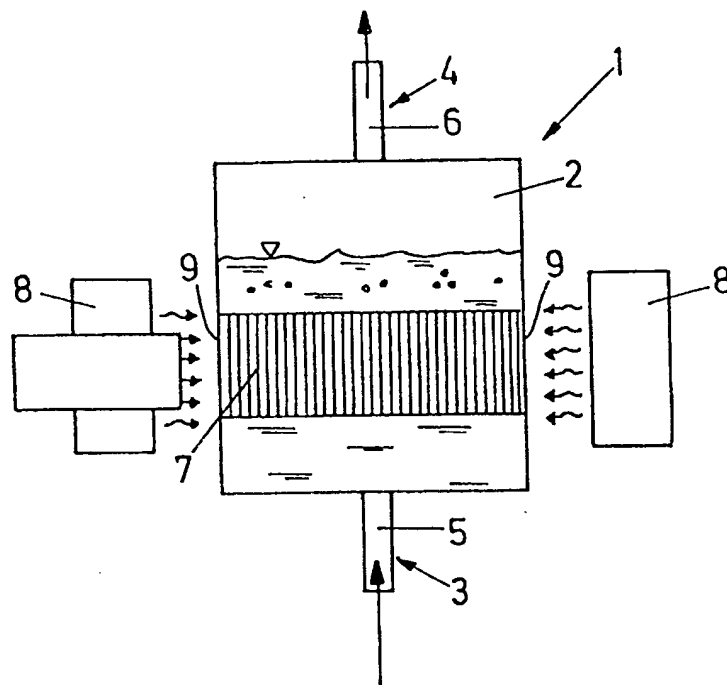
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR UMSETZUNG VON HARNSTOFF IN AMMONIAK

(57) Abstract

A microwave hydrolysis reactor (1; 1') for converting urea into ammonia comprises at least one reaction chamber (2; 2'). Said reaction chamber comprises a feed device (3; 3') for feeding a urea solution, a discharge device (4; 4') for discharging an ammonia-water mixture, a catalyst device (7; 7') which is arranged in the reaction chamber (2; 2'), and a microwave transmission device (1; 1') for supplying energy to the urea located in said reaction chamber (2; 2').

(57) Zusammenfassung

Ein Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor (1; 1') zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak umfaßt mindestens eine Reaktions-Kammer (2; 2') mit einer Zuführ-Einrichtung (3; 3') zur Zuführung einer Harnstoff-Lösung, einer Abführ-Einrichtung (4; 4') zur Abführung eines Ammoniak-Wasser-Gemisches und einer in Reaktions-Kammer (2; 2') angeordneten Katalysator-Einrichtung (7; 7') sowie eine Mikrowellen-Sende-Einrichtung (1; 1') zur Zuführung von Energie zu der in der Reaktions-Kammer (2; 2') befindlichen Harnstoff-Lösung.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

## Beschreibung

## Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak mittels Anwendung von Mikrowellen.

In Anlagen zur selektiven katalytischen Entstickung (selective catalytic reduction = SCR) von Rauchgasen, insbesondere von Rauchgasen eines Kraftwerkes oder eines Dieselmotors, wird als Reduktionsmittel üblicherweise Ammoniak-Gas oder ein Ammoniak-Wasser-Gemisch verwendet. An einem sogenannten SCR-Katalysator werden dann die Stickoxide auch in Anwesenheit von Sauerstoff mit dem Reduktionsmittel Ammoniak in Stickstoff und Wasser umgesetzt. Der Transport, die Lagerung und die Handhabung von Ammoniak unterliegt strengen sicherheitstechnischen Vorschriften. Demgegenüber ist Harnstoff eine vergleichsweise harmlose Substanz. Den direkten Einsatz von Harnstoff als Reduktionsmittel in einem SCR-Reaktor steht das technische Problem der Hydrolyse, d. h. der Umwandlung von Harnstoff in Ammoniak, und der Eindüsung des Harnstoffs in den SCR-Reaktor entgegen.

Die Verwendung von Harnstoff in SCR-Reaktoren ist bisher nur bei Kleinanlagen, wie z.B. Blockheizkraftwerken oder bei Dieselmotoren bekannt, wobei eine direkte Eindüsung des Harnstoffes in den SCR-Reaktor in der Regel mit Unterstützung durch Druckluft erfolgt. Für ein System mit mehreren Düsen ist dabei der Harnstoffstrom für jede einzelne Düse zu regeln, was technisch aufwendig ist.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, Ammoniak zur Entstickung von Rauchgasen in möglichst einfacher und sicherheitstechnisch leicht zu handhabender Form bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Der Kern der Erfindung besteht darin, in einem Hydrolyse-Reaktor unter Einsatz von Mikrowellen Harnstoff in Ammoniak umzusetzen, welcher nachfolgend zur Entstickung verwendet werden kann.

Weitere vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden anhand einer Zeichnung näher erläutert. Es zeigt:

Fig. 1 einen Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor gemäß einem ersten Ausführungsbeispiel und

Fig. 2 einen Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor gemäß einem zweiten Ausführungsbeispiel.

Ein Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1 gemäß einer ersten in Fig. 1 dargestellten Ausführungsform dient der Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak im großtechnischen Rahmen. Der erzeugte Ammoniak wird einem SCR-Reaktor zugeführt, der Teil einer Rauchgas-Entstickungs-Anlage ist. In dem SCR-Reaktor werden im Rauchgas befindliche Stickstoffoxide zusammen mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff katalytisch zu Stickstoff und Wasser umgesetzt, wodurch die Stickstoffoxide entfernt werden.

Der Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1 weist eine Reaktions-Kammer 2 auf, welche mit Ausnahme einer Zuführ-Einrichtung 3 und einer Abführ-Einrichtung 4 allseitig geschlossen ist. Die Zuführ-Einrichtung 3 ist als mit der Reaktions-Kammer 2 verbundene Leitung 5 ausgebildet. Die Abführ-Einrichtung 4 ist als mit der Reaktions-Kammer 2 verbundene Leitung 6 ausgebildet.

Die Leitungen 5 und 6 sind an gegenüberliegenden Enden der Reaktions-Kammer 2 vorgesehen.

Zwischen der Zuführ-Einrichtung 3 und der Abführ-Einrichtung 4 ist innerhalb der Reaktions-Kammer 2 eine Katalysator-Einrichtung 7 vorgesehen, welche als Oberflächenkatalysator mit einer katalytisch aktiven Substanz ausgebildet ist. Diese kann in Form von schwamm- oder wabenförmigen Materialien oder in Form einer Schüttung vorgesehen sein. Als katalytisch aktive Substanz werden handelsübliche Produkte verwendet. Im Bereich der Katalysator-Einrichtung 7 ist außerhalb der Reaktions-Kammer 2 eine Mikrowellen-Sende-Einrichtung 8 vorgesehen, welche Mikrowellen in die Reaktions-Kammer 2 einstrahlt. Zumindest im Bereich der Katalysator-Einrichtung 7 sind die Wände 9 der Reaktions-Kammer 2 mikrowellendurchlässig ausgebildet.

Beim Betrieb des Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktors 1 wird durch die Zuführ-Einrichtung 3 eine wässrige Harnstoff-Lösung der Reaktions-Kammer 2 zugeführt. Die Lösung durchdringt die Katalysator-Einrichtung 7 und wird dort durch die Mikrowellen der Mikrowellen-Sende-Einrichtung 8 erhitzt. Durch die katalytisch aktive Substanz wird das Temperaturniveau und die aufzuwendende Energie herabgesetzt, bei der eine Hydrolyse des Harnstoffs unter Bildung von Ammoniak erfolgt. Dieser wird durch die Abführ-Einrichtung 4 zusammen mit Wasserdampf abgeführt. Dieses Gemisch kann dann in einem SCR-Reaktor zur Entstickung verwendet werden. Das katalytisch aktive Material ist für die Hydrolyse aktiv und kann z.B. auf  $\text{TiO}_2$ -Basis ausgeführt sein.

Durch die Kombination aus Katalysator, Mikrowellen und einer wässrigen Harnstoff-Lösung entstehen keine für die SCR-Anwendung des Ammoniaks unerwünschten Nebenprodukte wie Cyanursäure, Melamin oder dergleichen.

Eine zweite Ausführungsform ist in Fig. 2 dargestellt. Bezüglich der Beschreibung wird auf die erste Ausführungsform verwiesen. Identische Teile werden mit demselben Bezugszeichen bezeichnet. Verschiedene, jedoch funktionell gleichwertige Teile werden mit apostrophierten Bezugszeichen bezeichnet. Im  
5 folgenden werden lediglich die Unterschiede beschrieben.

Bei einem Mikrowellen-Hydrolyse-Reaktor 1' weist die Zuführ-Einrichtung 3' einen mit der Leitung 5 verbundenen Verteiler  
10 10 auf. Die Abführ-Einrichtung 4' weist einen mit der Leitung 6 verbundenen Verteiler 11 auf. Zwischen dem Verteiler 10 und dem Verteiler 11 sind mehrere, z. B. fünf, Reaktions-Kammern 2' vorgesehen, welche als Kapillar-Rohre 12 ausgebildet sind. Diese sind endseitig mit den Verteilern 10, 11 zur Führung  
15 einer Flüssigkeit von der Zuführ-Einrichtung 3' zur Abführ-Einrichtung 4' verbunden. In den Kapillar-Rohren 12 sind Katalysator-Einrichtungen 7' vorgesehen. In einer besonderen Ausgestaltung sind die Kapillar-Rohre 12 aus katalytisch aktiver Substanz gebildet.

20

Hinsichtlich der Umsetzung der Harnstoff-Lösung in den Kapillar-Rohren 12 zu Ammoniak wird auf die Beschreibung des ersten Ausführungsbeispiels verwiesen.

25

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Umsetzung von Harnstoff in Ammoniak, wobei
- 5       a) eine wässrige Harnstoff-Lösung zu einer Reaktions-  
Kammer (2, 2') geführt wird,
- b) die wässrige Harnstoff-Lösung in der Reaktionskammer  
      (2, 2') eine Katalysator-Einrichtung (7, 7')  
      durchströmt, wobei Harnstoff in Ammoniak katalytisch  
      umgesetzt wird,
- 10       c) in die Reaktionskammer (2, 2') zusätzlich Energie  
      mittels Mikrowellen eingebracht wird, und
- d) das entstandene Ammoniak-Wasser-Gemisch von der  
      Reaktionskammer (2, 2') abgeführt wird.
- 15   2. Verfahren nach Anspruch 1,  
wobei die wässrige Harnstoff-Lösung in der Katalysator-  
Einrichtung (7, 7') Kapillar-Rohre (12) durchströmt, die  
zumindest auf der Innenseite eine katalytisch aktive Substanz  
aufweisen.
- 20   3. Verfahren nach Anspruch 1,  
wobei die Mikrowellen derart eingebracht werden, daß das  
Ammoniak zusammen mit Wasser in der Reaktionskammer (2, 2')  
verdampft.
- 25   4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das  
Ammoniak-Wasser-Gemisch als Reduktionsmittel zur Entstickung  
einem Rauchgas zugemischt und mit dem Rauchgas einem SCR-  
Reaktor zugeführt wird.

1/1

